Kondensationen

mit

Benzoylameisensäureäthylester.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Meyer

aus Hannover.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1906.

Von der Fakultät angenommen am 20. Dezember 1905.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. —

Gern erfülle ich die angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wilh. Wislicenus

für die liebenswürdige Unterstützung und das grosse Interesse an meiner Arbeit, sowie das mir stets erwiesene Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Einleitung.

Durch die Arbeiten von *W. Wislicenus* und *L. Claisen* ist ein grosses Gebiet von Synthesen der so reaktionsfähigen β-Ketoverbindungen eröffnet worden. Es handelt sich dabei um die Kondensation der Ester der starken und mittelstarken organischen Säuren mit Verbindungen, welche eine reaktionsfähige Methyl- oder Methengruppe enthalten, mit Hülfe von Natrium oder Natriumäthylat. So ist von *W. Wislicenus* zuerst die Synthese des Oxalessigesters ausgeführt worden[1]).

$$C_2H_5.OCO.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 =$$
$$C_2H_5OCO.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

An Stelle von Oxalsäureester lassen sich Ester wie Ameisensäureester, Benzoesäureester, Phtalsäureester, Essigester und seine Homologen für die Synthese benutzen, und auch der Benzoylameisensäureester, $C_6H_5.CO.COOC_2H_5$, musste voraussichtlich zu dieser Gruppe gehören.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3225 [1886].

Schon vor längeren Jahren hatte *v. Pechmann* die Kondensation des Benzoylameisensäureesters mit Acetophenon mit Erfolg versucht, mit der weiteren Ausarbeitung Dr. *Gräger* betraut. Diese Untersuchungen sind aber nicht zu Ende geführt worden, so dass ich sie wieder aufnahm.

Allgemeiner Teil.

Für die Kondensation mit Benzoylameisensäureester steht die ganze grosse Gruppe jener Verbindungen zur Verfügung, welche eine durch benachbarte Doppelbindungen reaktionsfähige Methengruppe enthalten. Zu denjenigen, aus denen sich besonders leicht und in guter Ausbeute Kondensationsprodukte darstellen lassen, gehört das Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2CN$. Es ist nun auffallender Weise nicht gelungen, diesen Körper mit Benzoylameisensäureester zu vereinigen. Das als Kondensationsmittel benutzte Natriumäthylat hatte ausschliesslich den Benzoylameisensäureester in Mandelsäure und Benzoesäureester verwandelt.

Dagegen gelang eine Kondensation des Benzoylameisensäureesters mit Essigester, Propionsäureester und Acetophenon. Alle diese Produkte haben die erwartete Zusammensetzung gezeigt, indem sich unter Austritt von Alkohol Natriumverbindungen gebildet hatten. Die daraus durch Ansäuern dargestellten Produkte:

I. $C_{10}H_{10}O_3 + C_4H_8O_2 = C_{12}H_{12}O_4 + C_2H_6O$

Benzoylameisensäureester — Essigester — Alkohol

II. $C_{10}H_{10}O_3 + C_5H_{10}O_2 = C_{13}H_{14}O_4 + C_2H_6O$
Propionsäureester

III. $C_{10}H_{10}O_3 + C_8H_8O = C_{16}H_{12}O_3 + C_2H_6O$
Acetophenon

zeigten aber Eigenschaften, die sich mit den erwarteten Konstitutionsformeln nicht recht in Einklang bringen liessen. Danach sollte das Essigesterkondensationsprodukt folgende Formel:

$$C_6H_5.CO.CO.CH_2.COOC_2H_5$$

das Propionsäureesterkondensationsprodukt:

$$C_6H_5.CO.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5$$

und das Acetophenonkondensationsprodukt:

$$C_6H_5.CO.CO.CH_2.CO.C_6H_5$$

haben. Von diesen Produkten war vor allem eine Eisenchloridreaktion zu erwarten.

Unter allen β-Ketoverbindungen mit der Gruppierung

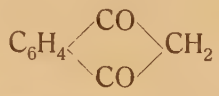
$$\begin{array}{c} | \\ -C-CO-CH-CO- \\ | \qquad\quad | \end{array}$$

ist, so viel mir bekannt, nur eine, die keine Eisenchloridreaktion giebt oder sich nicht wenigstens in die desmotrope Enolform

$$\begin{array}{c} | \\ -C-C(OH) = C-CO- \\ | \end{array}$$

mit Eisenchloridreaktion überführen liesse.

Dies ist das Diketohydrinden



Der Mangel der Eisenreaktion bei den Benzoylameisenesterkondensationsprodukten lässt darauf schliessen, dass sie eine andere als die angenommene Konstitution besitzen.

Die Körper aus Essigester und Propionsäureester färben sich zwar in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit einer fast zur Farblosigkeit verdünnten Eisenchloridlösung hellgelb. Dies ist aber nicht die typische Eisenreaktion der β-Ketoverbindungen, sondern nach *Landwehr*[1]) eine Reaktion, welche namentlich die Oxysäuren zeigen.

Ferner haben die Kondensationsprodukte aus Essigester und Propionsäureester die nicht erwartete Eigenschaft, Fehling'sche Lösung zu reduzieren, was sonst in der Regel Ketonalkohole mit der Gruppe CO.CHOH tun. Andere Reaktionen würden besser zu den oben angegebenen Konstitutionsformeln passen, so die Fähigkeit, mit Kupferacetat Kupferverbindungen zu geben. Von diesen krystallisiert die aus Acetophenon erhaltene in etwas anormaler Weise mit Kupferacetat und Krystallwasser. Die anderen aber besitzen normale Zusammensetzung.

$(C_{16}H_{11}O_3)_2Cu + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$

Kupferverbind. des Acetophenonkondensationsprodukts

$(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$

Kupferverbind. des Essigesterkondensationsprodukts

---

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **19**, 27 26 [1886].

$(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu$

Kupferverbind. des Propionsäureesterkondensationsprodukts.

Sie lassen sich zur Reinigung der betreffenden Substanzen gut benutzen.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Acetophenonkondensationsprodukt unter Austritt von 2 Molekulen Wasser:

$$C_{16}H_{12}O_3 + C_8H_8N_2 = C_{24}H_{16}ON_2 + 2H_2O$$

Mit Dephenylhydrazin tritt nur ein Molekul Wasser aus.

Monoacetyl- und Monobenzoylderivate entstanden unter der Einwirkung von Pyridin und den entsprechenden Säurechloriden.

Hervorzuheben ist schliesslich noch die höchst intensive rote an die Reaktion der Benzilsäure erinnernde Färbung, mit welcher das Acetophenonkondensationsprodukt sich in konz. Schwefelsäure löst. Dies tun die Körper aus Essigester und Propionsäureester nicht. Die letzteren besitzen die auffällige Eigenschaft, hygroskopische, zerfliessliche harzartige Massen zu bilden.

Nachdem Zweifel bezüglich der Konstitution obiger Produkte entstanden war, habe ich versucht die Frage auf folgende Weise zu lösen.

Ein Produkt von der Konstitution

$$C_6H_5.CO.CO.CH_2CO.C_6H_5$$

konnte nicht nur aus Benzoylameisensäureester und Acetophenon, sondern auch aus Benzoylacetyl und Benzoesäureester entstehen:

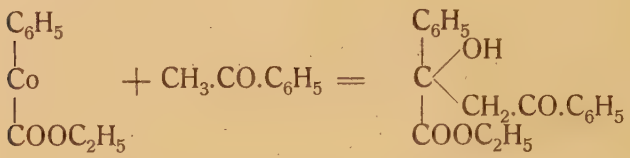
$$\underset{\text{Benzoylacetyl}}{C_6H_5.CO.CO.CH_3} + \underset{\text{Benzoesäureester}}{C_6H_5.COOC_2H_5} =$$

$$C_6H_5.CO.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Das Benzoylacetyl ist bekannt und wurde nach Vorschrift von *Manasse* aus Äthylphenylketon in den beschriebenen Eigenschaften erhalten. Es kondensiert sich auch mit Benzoesäureester und giebt ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_3$. Dies ist aber nicht identisch, sondern isomer mit dem oben Erwähnten. Es unterscheidet sich von ihm durch einen höheren Schmelzpunkt 126—127° (statt 121—122°), vor allem aber durch eine deutliche intensiv rote Eisenchloridreaktion. Mit Phenylhydrazin entsteht ebenfalls unter Austritt von 2 Molekulen Wasser ein abermals nicht identisches, aber isomeres Produkt von der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}ON_2$, das sich durch die Knorrsche Pyrazolinreaktion also ein Pyrazol erweist. In konz. Schwefelsäure löste es sich farblos.

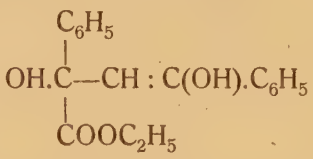
Es ist somit nachgewiesen, dass die Kondensationsprodukte, die man aus Benzoylameisensäureester erhält, eine andere Formel besitzen müssen. Die Carbaetoxylgruppe des Benzoylameisensäureesters hat offenhar nicht in die reaktionsfähigen Methengruppen eingegriffen. Welche Konstitution diesen Produkten nun zukommt, bedarf einer besonderen Untersuchung, einstweilen lassen sich nur Vermutungen aufstellen. Die naheliegendste Annahme ist die, dass die Kondensation zwischen der Ketogruppe des Benzoylameisensäureesters und den reaktionsfähigen Methengruppen erfolgt. Um aber der Bildungsgleichung gerecht zu werden, muss der Austritt von Alkohol angenommen werden. Für das Acetophenonderivat lässt sich am leichtesten die Erklärung finden, nur muss man die Prozesse in verschiedene Phasen zerlegen, und zwar:

I. Addition von Acetophenon an Benzoylameisensäureester

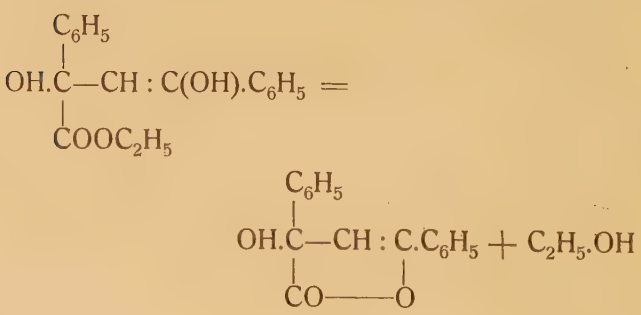


Dass den Kondensationen solche Additionen vorausgehen, entspricht unserer Kenntnis dieses Vorganges vollkommen.[1])

II. Umlagerung in die Enolform:



III. Alkoholabspaltung (Laktonisierung):

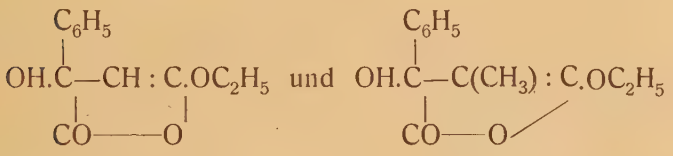


[1]) W. Wislicenus, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **26**, 2144 [1893]. Annal. d. Ch. **295**, 347.

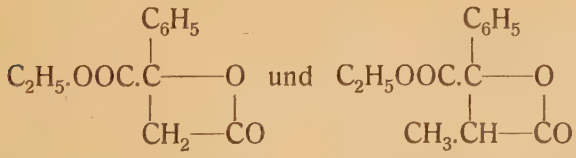
Claisen, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 24, 116 [1891].

Wir hätten es also mit einem Oxylakton zu tun. Die Formel ist aber zur Zeit noch unbewiesen und kann nur als ein Erklärungsversuch angesehen werden.

Der Mangel einer Eisenchloridreaktion würde sich damit wohl gut vereinbaren lassen, ebenso die Bildung eines Monoacetyl- und Benzoylderivats; auch die übrigen Reaktionen des Körpers würden nicht in Widerspruch damit stehen. Etwas schwieriger würde es sein, die Produkte aus Essigester und Propionsäureester in analoger Weise zu formulieren. Es würden dann etwa folgende Konstitutionsformeln aufzustellen sein:



Vielleicht würde für diese letzteren eine β-Laktonformel noch passender erscheinen:



Hierdurch würde sich die Hygroskopizität der Substanzen (Spaltung des Laktonrings durch Wasseraufnahme und Übergang in die öligen Oxysäuren), sowie die gelbe Eisenchloridreaktion gut erklären lassen. Die Reduktion der Fehling'schen Lösung wäre dagegen

durch keine der obigen Formeln leicht zu erklären. Die Substanzen erscheinen da als Abkömmlinge der α-Oxy-α Phenylbernsteinsäure von *Hans Alexander*[1]), welche aber Fehling'sche Lösung nicht reduziert, wie ein eigner Versuch mit dem Alexander'schen Originalpräparate ergab.

---

[1]) Anal. d. Ch. 258, 67.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Benzoylameisensäureester.

Darstellung von Benzoylcyanid.

Das Benzoylcyanid wurde nach Angabe von *Claisen*[1]) auf folgende Weise dargestellt. 220 g Benzoylchlorid wurden mit 42 g wasserfreier Blausäure und ca. 100 g absolutem Äther vermischt. Dann wurden mittels Tropftrichter unter guter Kühlung allmählich 123 g Pyridin (aus Zinkdoppelsalz), das mit ca. 100 ccm absolutem Äther verdünnt war, hinzufliessen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde vom ausgeschiedenen salzsauren Pyridin abfiltriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war ein hellrotes Öl und betrug 205 g. Um dieses rohe Benzoylcyanid wenigstens zum grössten Teile von dem immer beigemengten Dibenzoyldicyanid[2]) zu befreien, wurde es längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich der grösste Teil des Dibenzoyldicyanids in Krystallen abschied, von denen abfiltriert wurde. Das Benzoylcyanid siedete zwischen 205—206° (740 mm).

---

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **31**, 1024 [1898].

[2]) Claisen dies. Ber. **31**, 1024 [1898] u. Woche Journ. f. prakt. Chem. **39**, 260 [1889].

Darstellung der Benzoylameisensäure.

In Anlehnung an die Angabe von *Claissen*[1]) wurden 310 g Benzoylcyanid, (welches undestilliert angewandt wurde und noch etwas von dem Dibenzoyldicyanid enthielt) in Portionen von 30 bis 40 g mit je ca 100 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) übergossen und $1\frac{1}{2}$ Wochen in nicht ganz verschlossen Kolben hingestellt, wobei häufig umgeschüttelt wurde. Nach zweitägigem Stehen hatte sich über der gelbgefärbten Salzsäure eine gelblich weisse Masse ausgeschieden, die mit einem Glasspatel gut zerkleinert wurde. Nach zehntägigem Stehen des Reaktionsgemisches war die salzsaure Lösung nur noch schwach gelb gefärbt.[2]) Die ausgeschiedene feste Substanz wurde nun mit der salzsauren Flüssigkeit zerrieben und vorsichtig mit Eiswasser verdünnt. Hierbei geht der Salmiak in Lösung, es blieb aber noch immer ein festes Nebenprodukt in einer Menge von 125 g ungelöst zurück. Es ist unten näher beschrieben. Die abfiltrierte salzsaure Lösung wurde nun mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Der Rückstand an roher Benzoylameisensäure betrug 275 g. Um die Säure zu reinigen, wurde sie mit Kaliumkarbonatlösung behandelt, wobei sich ein harzartiger gelber Körper — das oben erwähnte Dibenzoyldicyanid, welches dem angewendeten Benzoylcyanid offenbar von vornherein beigemengt und der Verseifung entgangen war — abschied. Seine Menge betrug 60 g. Die filtrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert

---

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **10**, 429, 845 [1877].

[2]) Anm. Eine Ausscheidung der Benzoylameisensäure in öliger Form, wie Claisen angibt, habe ich nie beobachtet.

und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers verblieben 200 g schwach gelblich gefärbter Benzoylameisensäure, die allmählich erstarrte.

Esterifizierung der Benzoylameisensäure.

200 g Benzoylameisensäure wurden in 250 g absol. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit einer Kältemischung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde das erhaltene Produkt im Scheidetrichter in viel Eiswasser gegossen, wobei sich der Ester als gelbes Öl am Boden ausschied. Es wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Äther verdünnt, mit Wasser und Natriumcarbonatlösung wiederholt gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 210 g des Benzoylameisensäureesters, der aber noch stark durch Benzoesäure und ihren Ester verunreinigt war. Durch Fraktionieren im Vakuum wurden 120 g des reinen bei 140—150° (20 mm) übergehenden Esters als schwach gelbes, angenehm fruchtartig riechendes Öl erhalten.

Untersuchung des Stickstoffhaltigen bei der Verseifung des Benzoylcyanids erhaltenen Nebenprodukts.

Das oben erwähnte, bei der Verseifung des Benzoylcyanids zu Benzoylameisensäure entstandene Nebenprodukt war in kaltem Alkohol sehr schwer, etwas leichter in heissem, in Wasser unlöslich. Aus heissem Alkohol krystallisierte es in dreiseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 176—177°. Beim Erhitzen über den

Schmelzpunkt entwickelte sich Blausäure, und gleichzeitig färbte sich die Masse rot. Diese Farbe ging nach dem Erkalten beim Behandeln mit Alkohol in diesen über. Mit Natronlauge gekocht ging ein Teil in Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak.

Analyse:

0,1802 g Subst. gaben 0,4544 g CO_2 u. 0,0717 g H_2O
0,3117 g „ „ 27 ccm N_2 (19°, 738 mm)

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$	Gefunden
C = 68,6%	68,8%
H = 4,3%	4,4%
N = 10,0%	10,1%

Dieses Nebenprodukt hat *Claisen* nicht erhalten, und es ist anzunehmen, dass eine Entstehung bei meinem Verfahren sich dadurch erklärt, dass das mit Salzsäure behandelte Benzoylcyanid noch mit Dibenzoyldicyanid verunreinigt war. Aus diesem Grunde wurde der nachstehende Versuch mit dem polymeren Produkt ausgeführt.

4,5 g reines Dibenzoyldicyanid (Smp. 95°) wurden mit ca. 30 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vierzehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde vorsichtig mit Eiswasser verdünnt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Der weder in der verdünnten Salzsäure noch in Äther lösliche Rückstand war weiss und betrug 1,5 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er einen Schmelzpunkt von 162°.

Analyse:

0,2117 g Subst. gaben 0,5329 g CO_2 u. 0,0845 g H_2O
0,1732 g „ „ 15,9 ccm N_2 (23,5°, 737 mm)

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$	Gefunden
C = 68,6%	68,7%
H = 4,3%	4,5%
N = 10,0%	10,3%

Aus dieser Analyse ergab sich, dass ein Nebenprodukt von derselben Zusammensetzung erhalten war, wie bei der Verseifung des Benzoylcyanids. Auffallend bleibt aber, dass der Schmelzpunkt um 10° niedriger gefunden wurde als im ersten Falle. Trotz zweifachen Umkrystallisierens aus Alkohol liess er sich nicht höher treiben.

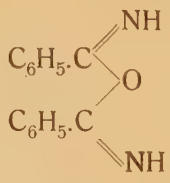
Die durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit erhaltene ätherische Lösung wurde verdunstet. Es blieben 3,7 g eines weissen krystallinischen Körpers zurück. Derselbe löste sich zum Teil in konz. Kaliumcarbonatlösung. Der ungelöste Anteil wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen aus Alkohol in büschelig gruppierten Nadeln umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt war 95°. Sie enthielten Stickstoff. Es war also unverändertes Dibenzoyldicyanid zum Teil wiedererhalten.

Die klare Kaliumcarbonatlösung wurde angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers 2,5 g eines weissen nadelförmig krystallisierten Körpers. Aus Benzol unkrystallisiert hatte er einen Schmelzpunkt von 119°. Mit Alkohol und konz. Schwefelsäure erhitzt, entwickelte sich der charakteristische Geruch

nach Benzoeester. Es war also nicht, wie erwartet, Benzoylameisensäure, sondern Benzoesäure entstanden.

Die Bildung des Dibenzoyldicyanids beeinträgtigt mithin die Ausbeute an Benzoylameisensäure sehr.

Ob das oben beschriebene Stickstoffhaltige Nebenprodukt identisch ist mit einem gleich zusammengesetzten Körper, welchen *Hübner* und *Buchka*[1]) beim Erhitzen von Benzoylcyanid mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig erhalten haben, lässt sich bei dem Mangel einer genaueren Beschreibung nicht erkennen[2]), ist jedoch nicht unwahrscheinlich. Das von *Hübner* erhaltene Produkt löste sich in Natronlauge mit gelber Farbe und konnte aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden werden. Dieses habe ich nicht beobachtet, beim Kochen mit Natronlauge trat keine Gelbfärbung auf, vielmehr trat unter Zersetzung Ammoniakentwicklung auf. *Hübner* u. *Buchka*[3]) geben ihrer Substanz die Formel



während *Claisen* es für ein Additionsprodukt von Benzoylcyanid und Benzoylameisensäureamid[4]) hält.

Es wurde von mir versucht, das Nebenprodukt in Benzoylameisensäure überzuführen. Zu dem Zwecke

---

[1]) Nachr. d. Göttinger Ges. Wiss. Jahrg. 1876, 680.

[2]) Anm.: Im Richter'schen Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist diese Substanz nicht aufgeführt.

[3]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **20**, 396 [1887].

[4]) Dieselb. Ber. **10**, 847 [1877].

wurden 30 g mehrere Stunden mit 150 ccm konz. Salzsäure im Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Es blieb hierbei aber vollständig unverändert.

Versuche zur Kondensation von Benzoylameisensäureäthylester mit Benzylcyanid.

I.

Mittels Natrium in absolut alkoholischer Lösung.

Angew.: 10,5 g Benzoylameisensäureester (theor. 10,0)
6,5 g Benzylcyanid.
1,3 g Natrium in 16,0 g absol. Alkohol gelöst.

Das Gemisch von Benzoylameisensäureester und Benzylcyanid wurde unter Kühlung allmählich mit der Natriumalkoholatlösung versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Beim Verdünnen der orangegelben Flüssigkeit mit dem vier- bis fünffachen Volumen absolutem Äther schied sich eine Natriumverbindung in einer Menge von 8 g ab. Abfiltriert, wurde diesselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Durch Ausäthern wurde ein dickflüssiges gelbbraunes Öl (5,5 g) erhalten, aus dem sich nach einiger Zeit eine geringe Menge farbloser Nädelchen abschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 120° schmolzen und nicht weiter untersucht wurden. Der ölige Anteil ergab beim Destillieren unter 15 mm Druck mehrere Fraktionen: Einen dünnflüssigen zwischen 100 und 130° siedenden farblosen Anteil, der dem Gesuche nach wohl ein Gemisch von Benzoesäureester und Benzylcyanid war, und einen dickflüssigen gelben Teil, der zwischen 130 und 140° überging, und aus

welchem reichliche Mengen von Benzoesäure auskrystallisierten. Die flüssigen Destillationsprodukte gaben weder mit Eisenchlorid, noch Kupferacetat oder Nickelacetat irgendwelche Reaktion.

Auch bei der Verarbeitung der ätherischen und von der oben erwähnten Natriumverbindung abfiltrierten Mutterlauge ergab sich kein anderes Resultat. Es scheint eine Kondensation zwischen dem Benzoylameisensäureester und Benzylcyanid nicht eingetreten zu sein.

Die oben erwähnte Natriumverbindung scheint ein Gemisch von benzoesaurem, vielleicht auch mandelsaurem Natrium und Natriumbenzylcyanid[1]) gewesen zu sein.

II.

Mittels metallischem Natrium.

Nicht viel anders verlief ein Versuch, der mit denselben Mengen und nur mit dem Unterschiede angestellt wurde, dass metallisches Natrium in Drahtform in Äther suspendiert und unter Kühlung mit dem Gemisch von Benzoylameisensäureester und Benzylcyanid versetzt wurde. Nach eintägigem Stehen war das Natrium verschwunden und dafür ein Natriumsalz ausgefallen. Dasselbe wurde mit Schwefelsäure zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vacuum verdunstet. Es blieb ein gelbbraun gefärbter dickölіger Rückstand, der beim Stehen zum Teil krystallisierte. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurden feine farb-

[1]) Victor Meyer, Ber. d. dtsch. Ges. 21, 1291, 1308, [1888].

lose Nädelchen vom Schmelzpunkt 119° erhalten, die sich als Mandelsäure erwiesen. Sie gaben beim Erhitzen Benzaldehyd neben anderen Zersetzungsprodukten. Die verdünnte wässerige Lösung wurde durch eine ebenfalls und zwar bis zur Farblosigkeit versetzte Eisenchloridlösung intensiv hellgelb gefärbt. Dies ist eine Reaktion auf Oxysäuren[1]), welche bei Anwendung von Benzoesäure unter denselben Umständen nicht auftritt.

Das ätherische Filtrat von der ursprünglichen Natriumverbindung wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure dasselbe Resultat, wie eben beschrieben. Die ätherische Schicht enthielt anscheinend unverändertes Benzylcyanid. Auch hier war eine Kondensation nicht eingetreten, dagegen hatte sich offenbar ein grosser Teil des Benzoylameisenesters in Mandelsäure verwandelt.

III.

Mittels trockenem Natriumalkoholats.

Angew.: 21 g Benzoylameisensäureester
13 g Benzylcyanid
8,0 g trockenes Natriumalkoholat.

Zu dem mit ca. 100 ccm absoluten Äther verdünnten Gemische von Ester und Cyanid wurde allmählich unter Kühlung das mit absolutem Äther angeriebene Natriumalkoholat hinzugegeben und einen Tag stehen gelassen. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit war jetzt rotbraun geworden. Das gebildete Natriumsalz wurde abgetrennt und mit Äther nach-

[1]) Landwehr, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 19, 2726 [1886].

gewaschen. Die Ausbeute betrug 29 g. Es wurde in Wasser gelöst, sofort mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers hinterblicken 11 g eines dicken rotgelben Krystallbreies, der nach Benzylcyanid roch. Der feste Anteil liess sich gut aus Benzol umkrystallisieren. Die feinen farblosen Nädelchen zeigten den Schmelzpunkt 118—119°. Beim Erhitzen im Röhrchen entwickelte sich Benzaldehydgeruch. Mit Eisenchlorid gab die sehr verdünnte wässerige Lösung Gelbfärbung. Es war also wiederum Mandelsäure entstanden, was auch durch die Analyse bestätigt wurde:

0,2202 g Subst. gaben 0,5112 g CO_2 u. 0,1048 g H_2O

Berechnet $C_8H_8O_3$	Gefunden
C = 63,2%	C = 63,3%
H = 5,3%	H = 5,3%

Die vom mandelsauren Natrium getrennte ätherische Flüssigkeit wurde wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdunsten des Äthers im Vacuum hinterblieben noch 1,5 g einer gelbbraunen dicken allmählich krystallinisch werdenden Masse. Aus Benzol krystallisierte dieselbe in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 119°. Durch obige Reaktionen wurde festgestellt, dass es ebenfalls Mandelsäure war.

Die mit Wasser ausgeschüttelte äther. Mutterlauge wurde getrocknet, und im Vacuum der Äther verdunstet. Der Rückstannd betrug 11 g und war eine ölige gelbbraune Flüssigkeit, die Stickstoff enthielt.

Dieselbe wurde bei 20 mm Druck destilliert. Es gingen folgende Fraktionen über:

100—115° farblos
115—135° farblos
135—155° schwach gelb
155—180° gelbes dünnes Öl.

Der Rest erstarrte im Kolben und Ansatzrohre zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 120°, die sich als Benzoesäure erwiesen (Esterreaktion). Die von 100—155° übergehenden Fraktionen rochen stark nach Benzylcyanid, die von 155—180° gleichzeitig nach Benzaldehyd. Sämmtliche Fraktionen gaben keine Eisenchloridreaktion.

Um diese einzelnen Fraktionen näher untersuchen zu können, wurden nochmals, wie oben beschrieben 50,0 g Benzoylameisensäureester und 31,0 g Benzylcyanid in Arbeit genommen. Hierbei wurden 58,0 g mandelsaures Natrium erhalten, und der Rückstand der ätherischen Mutterlauge betrug nach dem Ausschütteln mit Wasser und Verdunsten des Äthers 34 g. Es wurde bei 40 mm Druck fraktioniert:

90—120° = 4,5 g einer farblosen schwach Licht brechenden Flüssigkeit
120—155° = 15,2 g einer schwach gelben Licht brechenden Flüssigkeit
155—175° = 5,6 g einer gelben Flüssigkeit;

über 175° gingen 4,0 g einer dunkelgelben Flüssigkeit über, wobei unter Gasentwicklung Zersetzung eintrat. Im Fraktionskolben blieben 2,5 g einer schwarzbraunen dicken Masse zurück. Alle vier Fraktionen erinnerten mehr oder weniger stark an den Geruch von Benzylcyanid und an den des Benzaldehyds.

Es wurde nun nochmals bei 40 mm Druck unter Zuhilfenahme der beim vorhergehenden Versuche erhaltenen Fraktionen destilliert. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

100—115°, 115—125°, 125—135°, 135—145°, 145—155°,

dann trat unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Den grössten Anteil bildete die zwischen 135—145° übergegangene Fraktion. Sie betrug 19 g. Diese wurde nochmals fraktioniert:

135—139° = 2 g
139—142° = 8 g
142—146° = 2 g

Der Kolbenrückstand war gelblich gefärbt.

Alle drei Fraktionen rochen stark nach Benzylcyanid, am meisten die zwischen 139—142°, welche sich durch ihren Siedepunkt 228—230° als nahezu reines Benzylcyanid erwies (Sdpt. des reinen Benzylcyanids = 232°). Mit Natriumbisulfit gab es eine feste Doppelverbindung[1]). Es wurden somit im Ganzen von 36,0 g angewandten Benzylcyanids 26,0 g mehr oder weniger reines zurückerhalten.

Es ist also erwiesen, dass eine Kondensation zwischen Benzoylameisensäureester und Benzylcyanid nicht oder doch in nicht nachweisbarer Menge eintritt.

Es wird offenbar Benzoylameisensäureester zum grossen Teil in mandelsaures Natron verwandelt. Daneben scheint auch die Natriumverbindung der Benzylcyanids auszufallen.

---

[1]) V. Meyer Ber. d. dtsch. chem. Ges. **21**. 1308 [1888].

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzoylameisensäureester.

6 g Benzoylameisensäureester wurden mit ca. 50 ccm absoluten Äther verdünnt und 2,5 g pulverisiertes Natriumalkoholat unter Kühlung hinzugefügt. Nach $1^1/_2$-tägigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt und ein Natriumsalz hatte sich ausgeschieden. Es wurde abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und nach dem Verdunsten des Äthers in Wasser gelöst und sofort mit Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers im Vacuum hinterblieben 4 g einer gelblich gefärbten krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt von 119° zeigte und sich auch durch die hellgelbe Eisenchloridreaktion als Mandelsäure erwies.

Die ätherische Mutterlauge wurde im Vacuum vom Äther befreit. Der Rückstand betrug 2,0 g. Er war ölig und roch stark nach Benzoesäureester.

Es war also beim Behandeln von Benzoylameisensäureester mit Natriumalkoholat mandelsaures Natron und Benzoesäureester entstanden.

Kondensation von Benzoylameisensäureester mit Acetophenon.

12,5 g Benzoylameisensäureester wurden mit 8,1 g Acetophenon vermischt, mit ca. 30 ccm absoluten Äther verdünnt und gut abgekühlt. Dann wurden 4,6 g trockenes Natriumaethylat, das mit absolutem Äther aufgeschwemmt war, allmählich hinzugegeben.

Unter Gelbfärbung wurde die Mischung dickflüssig. Nach fünfstündigem Stehen im Eisschrank hatte sich die Natriumverbindung ausgeschieden, und das ganze Gemisch war hierdurch in einen gelben Krystallbrei verwandelt. Die Natriumverbindung wurde abgetrennt, mit absolutem Äther ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 15 g. Nach Zusatz von viel absolutem Äther zu der ätherischen Mutterlauge schieden sich noch 2,5 g Natriumsalz aus. Das Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und sofort mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben 11 g einer dicken öligen, gelben Masse, die nach Acetophenon roch und allmählich, namentlich beim Reiben mit einem Glasstabe, fest wurde.

Noch besser wurde bei späteren Darstellungen die Ausbeute, wenn das Gemisch von Benzoylameisensäureester und Acetophenon mit Natriumaethylat 2—3 Tage bei 0^0 stehen gelassen wurde.

Die vom Natriumsalze getrennte ätherische Mutterlauge wurde mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, letzteres mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben noch 2,5 g Kondensationsprodukt, das anfangs ölig, allmählich fest wurde. Die mit Wasser ausgeschüttelte ätherische Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers 2,0 g eines dünnen gelben Öles, das sich zum grössten Teile als aus Acetophenon bestehend erwies.

Das Kondensationsprodukt liess sich aus Benzol in feinen, verfilzten, farblosen Nädelchen umkrystalli-

sieren, die Krystallbenzol enthielten. Ebenso konnte es aus verdünntem Alkohol krystallisiert erhalten werden. Das aus Benzol krystallisierte Produkt verlor das Krystallbenzol zum Teil sehr bald beim Liegen an der Luft. Der Schmelzpunkt betrug 121,5°.

Zur Bestimmung des Krystallbenzols wurden 2,7528 g längere Zeit in den Vakuumexsikkator gestellt, wobei die Nadeln vollständig verwitterten. Als nach zehntägigem Stehen das Gewicht noch nicht konstant geworden war, wurde das Produkt einige Stunden einer 70° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, wobei endlich Gewichtskonstanz erreicht wurde.

Gew. nach 3-täg. Stehen im Vak.-Exsikator = 2,5966
„ „ 7- „ „ „ „ „ = 2,5092
„ „ 10- „ „ „ „ „ = 2,4660
„ „ wiederholtem mehrstündigem Erhitzen auf 70° = 2,3794

Demnach war ein Verlust von 0,3744 g Benzol entstanden, = 13,6%

Analyse
des benzolfreien Körpers:

I. 0,2050 g Subst. gaben 0,5758 g CO_2 u. 0,0955 g H_2O
II. 0,1663 g „ „ 0,4669 g CO_2 u. 0,0724 g H_2O

Berechnet auf	Gefunden	
$C_{16}H_{12}O_3$	I.	II.
C = 76,2%	C = 76,6%	76,6%
H = 4,8%	H = 5,2%	4,8%

Krystallbenzol gefunden: 13,6%

1 Molekul Benzol berechnet auf 2 Molekule des Kondensationsproduktes: 13,4% demnach: $(C_{16}H_{12}O_3)_2 + C_6H_6$

Die Eigenschaften der Substanz sind folgende:

Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Chloroform, Aceton und heissem Benzol; unlöslich in Wasser und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tief rubinroter Farbe, die durch Wasserzusatz wieder verschwindet, wobei sich weisse Flocken ausscheiden. Ähnlich verhält sich auch Benzilsäure und ihre Derivate. In verdünnten Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich ebenfalls. Aus diesen Lösungen wird es durch Säure wieder abgeschieden. Wurde eine in der Hitze dargestellte kohlensaure Kalilösung längere Zeit stehen gelassen, so krystallisierten lange Nadeln aus, die aber nicht zu fassen waren, da sie sofort an der Luft zerflossen.

Die alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Wurde dagegen diese Reaktion mit dem noch nicht umkrystallisierten rohen Kondensationsprodukte vorgenommen, so trat intensive Rotfärbung ein. Diese Färbung verschwand nicht, wenn die Lösung einige Minuten nur gekocht wurde, jedoch bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen im Wasserbade blieb die Eisenchloridreaktion aus, was schon bei einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol der Fall war. Wurde das Kondensationsprodukt aber aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, so trat mit Eisenchlorid sehr schwache Rotfärbung auf. — Aus der alkoholischen Lösung wurde durch Kupferacetat ein dunkelgrünes, dem Schweinfurter Grün ähnlich aussehendes Kupfersalz gefällt, ebenso trat mit Silbernitrat ein dicker weisser Niederschlag auf. Das Kondensationsprodukt reduzierte Fehling'sche Lösung nicht, ebenso war Quecksilberchlorid ohne Einwirkung darauf.

Darstellung einer Kupferverbindung mit Kupferacetat.

1,2 g des Kondensationsproduktes wurden in ca. 5 ccm Alkohol gelöst und eine wässerige konz. Kupferacetatlösung in geringem Überschuss hinzugegeben. Es schied sich sofort ein Kupfersalz als dunkelgrüner Niederschlag in amorphem Zustande aus. Es wurde nach einiger Zeit abgesogen, mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und bei ca. 50° getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 g.

Aus heissem Alkohol konnte es in mikroskopisch kleinen Krystallkörnchen erhalten werden, die sich fest an die Gefässwände ansetzten. Krystallalkohol war nicht vorhanden: beim längeren Erhitzen einer Probe des Kupfersalzes auf ca. 60° blieb das Gewicht desselben konstant. Der Schmelzpunkt war nicht scharf; das Schmelzen beginnt bei 208°, und bei 218° tritt vollständige Zersetzung ein. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol, aus dem es mit Wasser in hellgrünen Flocken gefällt wird. Die alkoholische verdünnte Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Rotfärbung. In konz. Schwefelsäure löst es sich wie die Muttersubstanz mit tiefroter Farbe, die durch Wasserzusatz wieder verschwindet. Beim Erhitzen im Röhrchen verflüchtigt sich ein Teil des Salzes.

Analyse:

Da wegen der Flüchtigkeit des Kupfersalzes eine Veraschung desselben nicht angängig war und beim Eindampfen mit konz. Salpetersäure Verpuffung eintrat, so wurde das bei ca. 80° getrocknete Kupfersalz mit konz. Salzsäure und Kaliumchlorat auf dem Wasserbade zerstört. Dabei blieb ein gelber fester unlöslicher

Körper zurück, der nach dem Erkalten mit Wasser verrieben, gut ausgewaschen, getrocknet und verascht wurde. Es blieb kein Kupferoxyd zurück. Es war also alles in Lösung gegangen. Es wurde als CuS gefällt und als Cu_2S gewogen. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung bestimmt.

I. 0,2883 g Subst. gaben 0,0572 g Cu_2S
II. 0,2071 g „ „ 0,3400 g Cu_2S
III. 0,1948 g „ „ 0,3814 g CO_2 u. 0,0816 g H_2O
IV. 0,1946 g „ „ 0,3836 g CO_2 u. 0,0812 g H_2O

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	53,4	53,8
H	—	—	4,6	4,6
Cu	15,8	15,4	—	—

Dies ist demnach nicht die erwartete Kupferverbindung $(C_{16}H_{11}O_3)_2Cu$, welche folgende prozentische Zusammensetzung besitzen müsste:

C = 67,9%
H = 3,9%
Cu = 11,2%

Es schien jedoch möglich, dass die Kupferverbindung komplizierter zusammengesetzt, etwa ein Doppelsalz mit Kupferacetat war. Um dies zu prüfen, wurde eine kleine Menge des Salzes mit konz. Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, wobei deutlich der charakteristische Essigestergeruch auftrat. Es war daher anzunehmen, dass Kupferacetat vorhanden war. Um die Essigsäure bestimmt nachweisen zu können, wurden 2 g der Kupferverbindung mit 40%iger Sckwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Von der Kupfer-

salzlösung wurde die Hälfte abdestilliert und das Destillat mit Natronlauge neutralisiert und stark eingedampft. Die konzentrierte Lösung wurde mit Silbernitratlösung versetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatten sich die charakteristischsn Nadeln von Silberacetat ausgeschieden.

Die durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhaltene ätherische Lösung wurde verdunstet. Der Rückstand war weiss und hatte einen Schmelzpunkt von 121,5°. Es war also das Ausgangsmaterial zurückerhalten, das auch die charakteristische Rotfärbung in konz. Schwefelsäure zeigte.

Berücksichtigt man den nachgewiesenen Gehalt an Kupferacetat, so führt die Analyse auf die Formel:

$$(C_{16}H_{11}O_3)_2Cu + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$$

Hierfür berechnen sich:

$$\begin{aligned} C &= 53{,}9\% \\ H &= 4{,}3\% \\ Cu &= 15{,}9\% \\ (H_2O &= 6{,}5\%) \end{aligned}$$

Prüfung des Kupfersalzes auf Krystallwasser.

0,7498 g lufttrocknes Kupfersalz wurden längere Zeit auf 105—110° im Trockenschranke bis zur annähernden Gewichtskonstanz erhitzt, wobei aber schliesslich geringe Zersetzung unter Verfärbung eintrat. Verlust = 0,0956 g = 12,7%.

Die Bestimmung lässt sich mithin nicht mit Schärfe durchführen, weil Gewichtskonstanz nicht ohne beginnende Zersetzung erreicht werden konnte. Dem

entsprechend ist auch der Gewichtsverlust höher als der angenommenen Menge Krystallwasser entspricht.

Silberverbindung.

2 g des Kondensationsproduktes wurden in ca. 20 ccm Alkohol gelöst und mit sehr wenig (2—3 Tropfen) verdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt. Zu dieser Lösung wurde allmählich eine wässerige Silbernitratlösung hinzugefügt. Der entstandene dicke käsige weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,4 g = 84,5% der Theorie.

Analyse:

0,0894 g Subst. gaben 0,1750 g CO_2 u. 0,0280 g H_2O
0,1076 g „ „ 0,0329 g Ag

Berechnet auf $C_{16}H_{11}O_3Ag$	Gefunden
C = 53,5%	C = 53,4%
H = 3,1%	H = 3,5%
Ag = 30,1%	Ag = 30,6%

Durch Zerlegen der Silberverbindung mit Salzsäure wurde das Kondensationsprodukt unverändert zurückerhalten. (Schmelzp. = 121,5). Es gab keine Eisenreaktion und löste sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

Das Silbersalz hatte demnach die erwartete Zusammensetzung: $C_{16}H_{11}O_3Ag$.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

1. Einwirkung von einem Molekul.

0,83 g Kondensationsprodukt wurden in absolutem Äther gelöst und eine ätherische Lösung von 0,34 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Es fiel sofort ein gelbes Pulver

aus, das mit Äther gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Diese Reaktion erfolgt schon in sehr verdünnter Lösung und lässt sich zur Erkennung des Kondensationsproduktes aus Benzoylamcisensäureester mit Acetophenon benutzen. Es war leicht löslich in Alkohol, Aceton, heissem Benzol, Eisessig, wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Der Schmelzpunkt betrug 104—105°.

Analyse des mit Äther gut ausgewaschenen Produkts:

0,1014 g Subst. gaben 0,2724 g CO_2 u. 0,0510 g H_2O
0,1341 g „ „ 9,4 ccm N_2 (15°, 727 mm)

Es ergab sich hieraus, dass kein Phenylhydrazon sondern ein Additionsprodukt von 1 Molekul Phenylhydrazin an 1 Molekul des Körpers $C_{16}H_{12}O_3$ entstanden war.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$	Gefunden
C = 73,3%	C = 73,3%
H = 5,6%	H = 5,6%
N = 7,8%	N = 7,9%.

Wurde das Additionsprodukt mit Eisessig gekocht, und die Lösung mit wenig Wasser versetzt, so krystallisierte beim Erkalten ein gelblichweisser Körper in feinen Nadeln aus; dieselben schmolzen bei 169—170°. Dieser Körper entstand auch schon beim Kochen der alkoholischen Lösung des Additionsprodukt. Aus derselben schieden sich dann fast farblose Nadeln aus. Nach zweimalidem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen dieselben bei 171,5°. Sie waren leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und Äther. In konz. Schwefelsäure löste sich der Körper mit gelber Farbe.

Analyse:

0,1459 g Subst. gaben 0,4385 g CO_2 u. 0,0684 g H_2O
0,0876 g „ „ 6,3 ccm N_2 (14°, 745 mm)

Berechnet für $C_{22}H_{16}ON_2$	Gefunden
C = 81,5%	C = 81,9%
H = 4,9%	H = 5,2%
N = 8,6%	N = 8,5%

Es ergab sich hieraus, dass bei der Einwirkung von 1 Molekul Phenylhydrazin auf 1 Molekul Kondensationsprodukt schliesslich kein einfaches Phenylhydrazon entstanden war; denn es waren 2 Molekule Wasser dabei ausgetreten und unter Ringschluss höchstwahrscheinlich ein Pyrazolderivat entstanden.

Um dies festzustellen, wurde versucht, dasselbe in das Pyrazolinderivat überzuführen[1]). Einige Decigramme wurden in heissem Alkohol gelöst und Natrium hinzugegeben. Dann wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, wieder mit Wasser verdünnt und die erkaltete Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers war eine rotbraune harzige Masse zurückgeblieben. Eine Spur davon löste sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, mit 40%iger Schwefelsäure und wenig Kaliumdichronat trat intensive Grünfärbung auf. Da nach *Knorr* Pyrazoline mit mässig konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine intensive Blaufärbung geben sollen, so war nicht mit Sicherheit anzunehmen, ob ein solches hier vorlag.

---

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **26**, 100 [1893].

Einwirkung von Acetanhydrid auf das Phenylhydrazinderivat.

Wurde das Phenylhydrazinderivat längere Zeit am Rückflusskühler mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat gekocht, das Reaktionsprodukt dann mit Wasser versetzt, so schieden sich fast farblose Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser einen Schmelzpunkt von 171—172° hatten. Es war das Acetanhydrid ohne Einwirkung gewesen.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf das Phenylhydrazinderivat.

0,5 g wurden in ca. 10 g absolutem Alkohol suspendiert und in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung behandelt. Es trat vollkommene klare Lösung ein. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mit Eiswasser versetzt, worauf sich weisse Krystallnädelchen in Flocken ausschieden. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen hinterblieben 0,47 g vom Schmelzpunkte 171—172°; also auch hier war keine Einwirkung erfolgt.

2. Einwirkung von 2 Molekulen Phenylhydrazin auf 1 Molekul des Kondensationsprodukts.

0,5 g Kondensationsprodukt wurden mit 0,42 g Phenylhydrazin zusammengeschmolzen, wobei viel Wasserdämpfe entwichen. Die nach dem Erkalten dickflüssige Masse wurde in Eisessig gelöst und ca. $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser verdünnt, wobei eine sich zusammenballende anfangs zähe, nach dem Erkalten feste braune Substanz ausgeschieden wurde. Dieselbe konnte aus Alkohol

in feinen fast farblosen Nädelchen krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt derselben war 171—172°. Löslich in Schwefelsäure mit gelber Farbe. Es war also nur ein Molekul Phenylhydrazin mit einem Molekul Kondensationsprodukte unter Austritt von 2 Molekulen Wasser in Reaktion getreten und es wurde dasselbe Phenylhydrazinderivat erhalten; jedenfalls war ein Osazon nicht gebildet worden.

Einwirkung von Diphenylhydrazin.

1 g Diphenylhydrazinchlorhydrat wurde im Scheidetrichter mit Natronlauge zerlegt und die freie Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zu einer ätherischen Lösung von 1,0 g Kondensationsprodukt hinzugefügt und der Äther verdunstet. Es blieb eine gelbbraune dicke ölige Flüssigkeit zurück. Sie wurde mit Alkohol verdünnt und ca. $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich keine Krystalle aus. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum verdunstet. Nach einem Tage war der gelbbraune Rückstand fest geworden. Er wurde in Eisessig gelöst, wenig Alkohol hinzugefügt und die stark abgekühlte Lösung mit Wasser versetzt. Es fiel ein hellgelber amorpher Körper aus (Ausbeute = 1,4 g). Da derselbe in fast allen bekannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich war und nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde er zwecks Reinigung noch zweimal in Eisessig gelöst und wieder mit Wasser gefällt. Er stellte so ein hellgelbes amorphes sehr leichtes Pulver dar. Der Schmelzpunkt lag bei 61—62°. In Schwefelsäure löste sich der Körper mit dunkelroter Farbe.

Analyse:

0,1346 g Subst. gaben 0,3966 g CO_2 u. 0,0678 g H_2O
0,1366 g „ „ 8,4 ccm N_2 (17°, 739 mm)

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_2N_2$	Gefunden
C = 80,4%	C = 80,4%
H = 5,3%	H = 5,6%
N = 6,7%	N = 7,0%

Es war also ein Diphenylhydrazon nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}O_3 + (C_6H_5)_2N.NH_2 = C_{16}H_{12}O_2 : N.N(C_6H_5)_2 + H_2O$$

entstanden.

Einwirkung von Hydroxylamin.

1 g Kondensationsprodukt wurde in wenig Alkohol gelöst und eine wässerige Lösung von 0,25 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g trockenem Natriumkarbonat hinzugefügt, wobei starkes Aufschäumen eintrat (CO_2-entwicklung). Nach eintägigem Stehen hatte sich eine mikrokrystallinische weisse Masse ausgeschieden, die abgesaugt und mit wenig Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde (Ausbeute = 1,2 g). Der Schmelzpunkt war bei 160°. Dieser Körper ist eine Natriumverbindung, die beim Veraschen einen alkalisch reagierenden Rückstand hinterlässt. Er ist leicht löslich in heissem Wasser, wenig in Alkohol, sehr wenig in Äther. Aus der wässerigen Lösung konnte durch Salzsäure ein weisser krystallinischer Körper gefällt werden, der mit Wasser und Alkohol ausgewaschen einen Schmelzpunkt von 128° zeigte.

Analyse:

0,1280 g Subst. gaben 0,3147 g CO_2 u. 0,0623 g H_2O
0,1587 g „ „ 7,3 ccm N_2 (24°, 737 mm)

Berechnet auf $C_{16}H_{15}O_4N$	Gefunden
C = 67,4%	C = 67,1%
H = 5,3%	H = 5,4%
N = 4,9%	H = 5,1%

Darnach war ein Additionsprodukt $C_{16}H_{12}O_3.NH_3O$ entstanden.

Wird es mit Alkohol gekocht, so geht es langsam und unter Gelbfärbung in Lösung. Es ist wohl wahrscheinlich, dass sich hierbei Wasser abspaltet. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Acetylchlorid.

1,3 g Kondensationsprodukt und 0,6 g Pyridin wurden in wenig absolutem Äther gelöst und dann unter guter Kühlung mit Eis, 0,4 g mit Äther verdünntes Acetylchlorid allmählich hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen wurde vom ausgeschiedenen salzsauren Pyridin abfiltriert und der Äther im Vakuum verdunstet. Der farblose, anfangs ölige Rückstand (1,2 g) krystallisierte allmählich. Durch Aufstreichen auf porösem Thon und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper gereinigt. Er bildete mikroskopisch kleine Prismen von sechseckigem Durchschnitt oder sechseckige Plättchen, die bei 88—89° schmolzen. Sie waren unlöslich in Wasser, schwer in Benzol, besser in heissem Alkohol. In konz. Schwefelsäure lösten sie sich mit hellroter Farbe, die ähnlich aber weniger intensiv ist, als die mit dem ursprünglichen Kondensationsprodukt erhaltene.

Beim Aufbewahren spaltet es allmählich wieder Essigsäure ab.

Analyse:

0,1790 g Subst. gaben 0,4788 g CO_2 u. 0,0768 g H_2O

Berechnet auf $C_{18}H_{14}O_4$	Gefunden
C = 73,5%	C = 73,0%
H = 4,7%	H = 4,8%

In dieser Substanz lag also ein Monoacetylderivat $(C_{16}H_{11}O_3).CO.CH_3$ vor.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

1,5 g Kondensationsprodukt und 0,5 g Pyridin wurden in wenig absolutem Äther gelöst und 0,83 g Benzoylchlorid zugefügt und einen Tag stehen gelassen. Dann wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltriert, letzterer durch Waschen mit Wasser vom salzsauren Pyridin befreit und der Rückstand getrocknet. Die Ausbeute betrug 1 g. Aus der ätherischen Lösung hinterblieben nach dem Verdunsten des Äthers noch 0,6 g. Aus Alkohol konnte das Produkt in farblosen Nädelchen krystallisiert erhalten werden, die einen Schmelzpunkt von 139—140° hatten. Die Krystalle waren schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. In konz. Schwefelsäure lösten sie sich mit tiefroter Farbe.

Analyse:

0,1470 g Subst. gaben 0,4158 g CO_2 u. 0,0604 g H_2O

Berechnet auf $C_{23}H_{16}O_4$	Gefunden
C = 77,5%	C = 77,2%
H = 4,5%	H = 4,6%

Die Substanz ist also das Monobenzoylderivat $(C_{16}H_{11}O_3)CO.C_6H_5$.

Einwirkung von Amylnitrit, Nitrosodimethylanilin und Diazobenzol.

Amylnitrit und Nitrosodimethylanilin, die mit dem Körper $C_{16}H_{12}O_3$ unter Zuhülfenahme von Natriumäthylat in Reaktion zu bringen versucht wurden, wirkten nicht ein.

Auch bei dem Versuche, je ein Molekul von Diazobenzolchlorid, Kaliumhydroxyd und des Körpers $C_{16}H_{12}O_3$ auf einander wirken zu lassen, konnte kein fassbares Produkt erhalten werden.

Reduktion mittels Aluminiumamalgam.

2 g Kondensationsprodukt wurden in ca. 100 ccm absolutem Äther gelöst und frisch bereitetes Aluminiumamalgam hinzugegeben. Aus einem Topftrichter wurden allmählich ca. 10 ccm Wasser unter häufigem Schütteln hinzugefügt. Nach zweitägigem Stehen wurde der entstandene grauweisse Niederschlag und das unveränderte Aluminiumamalgam abfiltriert. Die ätherische farblose Flüssigkeit wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum verdunstet, wobei kein wägbarer Rückstand hinterblieb. Der abfiltrierte Niederschlag, offenbar eine Aluminiumverbindung, wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geschüttelt, wobei derselbe in Lösung ging. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde im Vakuum verdunstet. Es hinterblieben 2,3 g einer farblosen bis schwach gelblichen dicken zähen Masse, welche fast geruchlos war und in der Kältemischung nicht krystallisierte. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsivator war die Masse grösstenteils zu einer weissen mikrokrystallinischen Masse erstarrt, die mit Äther angerieben

und abgesaugt wurde. Es blieben ca. 0,5 g eines feinen weissen Pulvers zurück. Der Äther hinterliess wieder eine ölige harzige Masse. Aus wenig Alkohol konnte das feste Produkt in farblosen seidenglänzenden Nädelchen krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt war bei 104—105°.

Die alkoholische Lösung des Reduktiousproduktes reagierle neutral und gab mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. In konz. Schwefelsäure löste es sich farblos. Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert. Auch durch Kupferacetat wurde die alkoholische Lösung des Reduktionsproduktes nicht verändert.

Analyse:

0,1335 g Subst. gaben 0,3972 g CO_2 u. 0,0728 g H_2O

Berechnet auf $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden
C = 80,7%	C = 81,2%
H = 5,9%	H = 6,1%

Nach diesem Resultat scheint wenigstens ein Teil der Substanz nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}O_3 + 2H_2 = C_{16}H_{14}O_2 + H_2O$$

reduziert worden zu sein.

Spaltungsversuche.

1. Mittels Natronlauge.

Einige Decigramme des Kondensationsprodukts wurden mit ca. 8%iger Natronlauge eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbbrauner öliger stark nach Acetophenon riechender

Rückstand, der durch Darstellung des Phenylhydrazons vom Schmelzpunkte 104° als Acetophenon festgestellt wurde.

Die mit Äther ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach längerem Stehen hatten sich feine farblose Nadeln abgeschieden, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 120° schmolzen und sich durch Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol als Benzoesäure erwiesen. Es war also bei der Spaltung von $C_{16}H_{12}O_3$ mit Natronlauge Acetophenon und Benzoesäure erhalten.

2. Mittels konz. Schwefelsäure.

Einige Decigramme Kondensationsprodukt wurden in weuig konz. Schwefelsäure, die in der Kältemischung gut abgekühlt war, gelöst. Die tiefrote Lösung wurde dann allmählich unter guter Kühlung mit Wasser versetzt. Unter Verschwinden der roten Färbe fiel ein farbloser Körper aus, der nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 120° schmolz. Mit Phenylhydrazin entstand ein Produkt vom Schmelzpunkt 171°. Es war also unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Kondensation von Acetylbenzoyl mit Benzoesäureester.

Darstellung des Acetylbenzoyls.

Das Acetylbenzoyl wurde nach Angabe von *Manasse*[1]) dargestellt.

26,8 g Äthylphenylketon wurden allmählich mit 46,8 g Amylnitrit (= 2 Molekule) versetzt, wobei

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **21**, 2176]1888]

jedesmal mit dem weiteren Zusatz von Amylnitrit gewartet wurde, bis das Reaktionsgemisch von der anfangs rotbraunen Farbe in hellgelb umgeschlagen war. Hierbei erwärmte sich das Gemisch sehr, sodass wiederholt abgekühlt werden musste. Nachdem alles Amylnitrit hinzugefügt und die Hauptreaktion vorüber war, wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler noch ca. 4 Stunden erwärmt. Die erhaltene gelbbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit wenig Äther verdünnt und dann einige Zeit mit der vierfachen Menge konz. Natriumbisulfitlösung kräftig durchgeschüttelt, wobei sich die Natriumbisulfitverbindung des Acetylbenzoyls abschied. Dieses wurde von der Mutterlauge abgesaugt, abgepresst (Ausbeute = 27,0 g) und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und dann mit Wasserdampf das freie Keton als gelbes schweres Öl überdestilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdunstet. Es wurden so 10 g des gelben, stechend riechenden Diketons erhalten.

Kondensation des Acetylbenzoyls mit Benzoesäureester.

4 g trocknes Natriumäthylat wurden mit ca. 40 ccm absolutem Äther aufgeschwemmt, und hierzu unter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich ein Gemisch von 10,0 g Acetylbenzoyl, 10,0 g Benzoesäureester und 20 ccm absolutem Äther hinzugefügt. Das Gemisch, das sich sofort orange gefärbt hatte, wurde im Eisschrank einen Tag stehen gelassen. Das ausgeschiedene von anhängender Mutterlauge gelb gefärbte Natriumsalz wurde abgesaugt und mit absolutem Äther gut ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 22 g. Das Natriumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zer-

legt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben 9 g einer orangegelben dicken öligen Masse, die von Krystallen durchsetzt war.

Aus der vom Natriumsalze getrennten ätherischen Mutterlauge wurden durch Ausschütteln mit Wasser, Ansäuern der wässerigen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern noch 1,0 g Kondensationsprodukt erhalten.

Die mit Wasser ausgeschüttelte nur noch schwach gelb gefärbte neutrale ätherische Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers 8,5 g einer dünnen hellgelben stark nach Benzoesäureester riechenden Flüssigkeit. Dieselbe wurde der Destillation unterworfen, wobei 7,6 g zwischen 208—211° übergingen, die sich als reiner Benzoesäureester, der nur durch Spuren von Benzoylacetyl gelb gefärbt war, erwiesen.

Das Kondensationsprodukt wurde abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Die Ausbeute betrug ca. 1,5 g. Es wurde aus Alkohol in fast farblosen Nadeln krystallisiert erhalten, die einen Schmelzpunkt von 126° zeigten.

Der von den Krystallen abgesaugte ölige Rückstand wurde der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei bei 85—90° (15—20 mm) ein gelbliches Öl überging, das sofort erstarrte und sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol durch seinen Schmelzpunkt 120° und die Esterreaktion als Benzoesäure erwies. Es war also bei der Destillation Zersetzung eingetreten.

Analyse des zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Kondensationsproduktes.

0,1354 g Subst. gaben 0,3760 g CO_2 u. 0,0608 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$	Gefunden
C = 76,2%	C = 75,8%
H = 4,8%	H = 5,0%

Eigenschaften: Der Schmelzpunkt lag bei 126—127°. Es löste sich schwer in Äther, Alkohol und Benzol, leichter in heissem Alkohol. Mit Eisenchlorid entstand tiefrote Färbung. Mit konz. Kupferacetatlösung entstand in der alkoholischen Lösung des Kondensationsproduktes kein Niederschlag, sondern nur Grünfärbung, ebenso war Silbernitrat ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte sich Acetophenongeruch.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

0,5 g Kondensationsprodukt wurden mit 0,2 g reinem Phenylhydrazin im Metallbade auf 120—130° erhitzt, wobei lebhafte Reaktion unter Ausstossen von Wasserdämpfen eintrat. Nach dem Erkalten war der gelbbraune Rückstand dickflüssig geworden. Es wurde in der Wärme in wenig Alkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt. Die ganze Flüssigkeit war nach dem Erkalten zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Er wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 0,5 g.

Aus wenig Alkohol konnte das Produkt in mikroskopisch kleinen schwach gelblichen quadratischen Plättchen erhalten werden, die einen Schmelzpunkt von 131—132° zeigten. Es war schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löste es sich farblos. Diese

Lösung wurde durch Eisenchorid nicht verändert, Kaliumdichromat färbte sie intensiv bräunlichrot.

Analyse:

0,1562 g Subst. gaben 0,4648 g CO_2 u. 0,0773 g H_2O
0,1144 g „ „ 8,8 ccm N_2 (20°, 738 mm)

Berechnet auf $C_{22}H_{16}ON_2$	Gefunden
C = 81,5%	C = 81,2%
H = 4,9%	H = 5,4%
N = 5,6%	N = 5,7%

Es ergab sich aus dieser Analyse, dass unter Austritt von 2 Molekulen Wasser wahrscheinlich Ringschluss eingetreten und ein Pyrazol entstanden war.

Um dies festzustellen, wurde eine geringe Menge des Körpers in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt, mit Wasser verdünnt und der Alkohol verdunstet. Die wässerige alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und letzterer verdunstet. Der gelbliche Rückstand gab mit 40%iger Schwefelsäure und wenig Kaliumdichromat intensive Blaufärbung (Knorr's Pyrazolinreaktion)[1]). Es war also anzunemen, dass nach folgende Gleichung:

$$C_{16}H_{12}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{22}H_{16}ON_2 + 2H_2O$$

ein Pyrazolderivat entstanden war.

Kondensation von Benzoylameisensäureester mit Essigester.

20 g Benzoylameisensäureester wurden mit 9,8 g Essigester gemischt, und hierzu unter guter Kühlung mit einer Kältemischung ein Gemisch von 8,0 g

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **26**, 100 [1893].

Natriumäthylat und ca. 90 ccm absolutem Äther hinzugegeben und dann 24 Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene rotbraun gefärbte Natriumsalz wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute betrug 7,0 g. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum eine rotgelbe allmählich halbfest gewordene krystallinische Masse. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Es waren feine farblose Nadeln, die sich durch ihren Schmelzpunkt (120°) und die Esterreaktion als Benzoesäure erwiesen. Die von der Benzoesäure getrennte ölige Flüssigkeit gab, mit Alkohol verdünnt, mit Eisenchlorid nur eine sehr schwache Gelbfärbung, jedoch mit Kupferacetat ein hellgrünes Kupfersalz.

Die vom Natriumsalze getrennte ätherische Flüssigkeit wurde mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, letzteres mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknem der ätherischenen Flüssigkeit mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben 13 g eines dicken öligen Flüssigkeit, die eine nur sehr schwache Eisenchloridreaktion und mit Kupferacetat wieder ein hellgrünes Kupfersalz gab.

Die vom Natriumsalze getrennte und mit Wasser ausgeschüttelte neutrale ätherische Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum 3,8 g einer dünnen öligen Flüssigkeit, die unveränderten Essigester, Benzoesäureester und Benzoylameisensäure-

ester enthielt und keine Eisenchloridreaktion und auch kein Kupfersalz gab.

Das Kupfersalz wurde zur Reindarstellung der Substanz benutzt.

Darstellung des Kupfersalzes.

7 g der oben erhaltenen öligen Flüssigkeit wurden in ca. 100 ccm Alkohol gelöst, abgekühlt und mit einer konz. wässerigen Kupferacetatlösung versetzt und dann mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt. Das grüne Kupfersalz schied sich sofort ab und wurde gleich abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,1 g. (Bei einer anderen Darstellung wurden aus 40 g Benzoylameisensäureester im Ganzen 20,5 g Kupfersalz erhalten.)

Es hatte eine hellgrüne Farbe und war sehr voluminös. Es war wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, besser in Essigester, sehr leicht schon in der Kälte in Chloroform zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung des Kupfersalzes gab keine Eisenchloridreaktion. Da es nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde es zwecks Reinigung mit 40%iger Schwefelsäure zerlegt, mit Äther aufgenommen und letzterer im Vakuum verdunstet. Aus der erhaltenen öligen Flüssigkeit wurde dann wie oben das reine Kupfersalz dargestellt. Dasselbe hatte keinen scharfen Schmelzpunkt, es färbte sich bei 175° bräunlich und schmolz bei 177—178°.

Analyse:

Da das Kupfersalz sich beim Erhitzen zum Teil verflüchtigte, wurde es mit Salzsäure und Kaliumchlorat

zerstört, als CuS gefällt und als Cu_2S gewogen. Kohlenstoff und Wasserstoff wurde durch Verbrennung bestimmt.

0,1898 g Subst. gaben 0,0300 g Cu_2S

I. 0,1295 g „ „ 0,2699 g CO_2 u. 0,0547 g H_2O
II. 0,1463 g „ „ 0,3092 g CO_2 u. 0,0627 g H_2O

Berechnet auf $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$	Gefunden
Cu = 12,7%	Cu = 12,6%
C = 57,4%	C = I. 56,9% II. 57,6%
H = 4,4%	H = I. 4,7% II. 4,7%

Demnach hatte das Kupfersalz die erwartete Zusammensetzung: $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$.

Aus der Kupfersalze abfiltrierten grünen ätherisch riechenden Mutterlauge hatte sich nach mehrtägigem Stehen ein hellblaugrünes mikrokrystallinisches Kupfersalz ausgeschieden. Letzteres war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, selbst in Chloroform, in dem das oben dargestellte doch leicht löslich war. Nach dem Auswaschen desselben mit warmen Wasser und Trocknen wurde es mit 40%iger Schwefelsäure zerlegt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein fester von anhängender Mutterlauge schwach gelbgefärbter Rückstand. Aus Benzol konnte er in feinen farblosen büschelig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkte 117—118° erhalten werden. Nachdem der Körper zweimal aus Benzol umkrystallisiert war, wurde er analysiert.

Analyse:

0,1091 g Subst. gaben 0,2537 g CO_2 u. 0,0527 g H_2O

Berechnet auf $C_8H_8O_3$ (Mandelsäure)	Gefunden
C = 63,2%	C = 63,4%
H = 5,3%	H = 5,4%

Das nachträglich ausgeschiedene hellblaue Kupfersalz war also mandelsaures Kupfer.

Darstellung des freien Kondensationsproduktes aus dem Kupfersalze.

15 g Kupfersalz wurden im Scheidetrichter mit mit ca. 40%iger Schwefelsäure zerlegt und mit Äther aufgenommen. Die gelbbraune ätherische Flüssigkeit wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine klare gelbbraune dicke ölige Masse von angenehm esterartigem Geruche. Die Ausbeute betrug 9,5 g. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikator über Schwefelsäure war die ölige Flüssigkeit zu einer harzigschaumigen Masse erstarrt, die aber bei kurzem Stehen an der Luft schnell Wasser anzog und wieder zähflüssig wurde.

Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Masse wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,1901 g Subst. gaben 0,4763 g CO_2 u. 0,0958 g H_2O
II. 0,2227 g „ „ 0,5580 g CO_2 u. 0,1009 g H_2O

Gefunden

I. C = 68,3%, H = 5,6%
II. C = 63,3%, H = 5,0%

Es zeigt sich, dass die Analysen sehr wechselten weshalb die Reinigung durch die Kupferverbindung noch einmal vorgenommen wurde.

Das Kondensationsprodukt wurde wieder in das Kupfersalz übergeführt und dieses, wie oben angegeben, zerlegt. Von der erhaltenen öligen Flüssigkeit wurden zur Bestimmung des Wassergehalts 3,2412 g in den Vakuumexsikator über Schwefelsäure gebracht. Nach einigen Tagen war die Masse wieder schaumig festgeworden. Es wurde wiederholt auf Gewichtskonstanz geprüft, die nach zehn Tagen erreicht war.

Das Gewicht der Substanz betrug jetzt = 2,7377 g es waren also 3,2412—2,7377 g H_2O = 0,5035 g fortgegangen = 15,5%

Analyse des getrockneten festen Kondensationsprodukts.

I. 0,1738 g Subst. gaben 0,4170 g CO_2 u. 0,0795 g H_2O
II. 0,2418 g „ „ 0,5802 g CO_2 u. 0,1025 g H_2O

Berechnet auf $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden
C = 65,5%	I. C = 65,4%, H 5,1%
H = 5,4%	II. C = 65,4%, H 4,7%

Molekulargewichtsbestimmung

	Phenol	Subst.	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
I.	24,9 g	0,2448 g	0,35°	210,4
II.	23,6 g	0,4072 g	0,5°	259

Berechnetes Molekulargewicht = 220

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung entsprachen demnach der erwarteteten Formel $C_{12}H_{12}O_4$ Das Kondensationsprodukt löste sich nicht in Wasser,

leicht in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Aceton und Benzol. In konz. Schwefelsäure löste es sich mit nicht sehr intensiver rotbrauner Farbe. Es reduzierte Fehling'sche Lösung, war aber auf Quecksilberchloridlösung ohne Einwirkung. Die alkoholische Lösung gab keine intensive Eisenreaktion, mit Kupferacetat entstand ein hellgrüner, mit Silbernitrat ein hellgelber, mit Nickelacetat ein schmutziggrüner Niederschlag.

Die Substanz liess sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. Unter den Zersetzungsprodukten fanden sich Benzaldehyd und Benzoesäure.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltete sich etwas Kohlenoxyd ab. Die Menge desselben betrug jedoch bei einem quantitativ durchgeführten Versuche nur 1,24%.

Spaltungsversuch mit Ätzalkali.

1,5 g Kondensationsprodukt wurden in wenig Alkohol gelöst und eine wässerige Lösung von 0,6 g Natriumhydroxyd (= 2 Molekule) in ca. 10 ccm Wasser hinzugefügt. Die klare rotbraune Flüssigkeit wurde ca. $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben, wobei die Flüssigkeit angenehm zimmtartig roch. Dieselbe wurde dann der Dampfdestillation unterworfen, wobei nichts überging. Die unveränderte braune Flüssigkeit wurde mit einem Molekul Schwefelsäure versetzt, um etwa gebildete Benzoesäure zunächst abzuscheiden und längere Zeit stehen gelassen. Als sich nichts ausgeschieden hatte, wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort eine

harzartige, sich zusammenballende Masse sich ausschied, von der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde wieder mit Wasserdampf behandelt, wobei auch diesmal nichts überdestillierte. Der harzige Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die nur noch gelbliche Lösung wurde verdunstet. Sie hinterliess eine gelbe harzige Masse, die sauer reagierte und mit Eisenchlorid in sehr verdünnter alkoholischer Lösung Gelbfärbung zeigte.

Eine Spaltung, die der Säurespaltung der β-Ketonsäureester entspräche, war also nicht eingetreten.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

0,5 g Kondensationsprodukt und 0,25 g reines Phenylhydrazin wurden im Reagensrohre eine halbe Stunde im Metallbade anfangs auf 100° später bis auf 140° erhitzt. Unter Aufblähen und Ausstossen von farblosen Dämpfen, die sich im oberen Teile des Rohres verdichteten, ging die Reaktion vor sich, Als keine Dämpfe mehr abgegeben wurden, wurde das Produkt in ca. 20 ccm Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Es schieden sich dunkelorange gefärbte Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen bei ca. 122° zusammensinterten und bei 128—132° einen sehr ungenauen Schmelzpunkt zeigten. Der Körper löste sich in allen üblichen Lösungsmitteln leicht, ausser in Ligroin und Wasser. Es wurde daher versucht, ihn durch nochmaliges Fällen aus Eisessig zu reinigen. Aber auch jetzt noch hatte er dieselben Eigenschaften wie vorher. Es musste daher von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Einwirkung von Bromphenylhydrazin.

1,5 g Kondensationsprodukt wurden in absolutem Äther gelöst und eine ätherische Lösung von 1,1 g Bromphenylhydrazin hinzugegeben. Die rotbraune Flüssigkeit, aus der sich auch bei längerem Stehen nichts ausschied, wurde im Vakuum verdunstet. Es blieb eine leichte amorphe Masse zurück, die in allen bekannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich war. Da sie nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde sie in Eisessig heiss gelöst und mit Wasser gefällt und diese Manipulation noch zweimal wiederholt, um etwa unverändertes Bromphenylhydrazin fortzunehmen. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellte das erhaltene Produkt ein gelbbraunes amorphes Pulver dar, das unscharf bei 85—87° schmolz.

Analyse:

I. 0,1141 g Subst. gaben 0,2651 g CO_2 u. 0,0460 g H_2O
II. 0,1328 g „ „ 0,3086 g CO_2 u. 0,0517 g H_2O
0,1230 g „ „ 4,8 ccm N_2 (18°, 743 mm)
0,1306 g „ „ 0,0425 g AgBr.

Berechnet auf $C_{30}H_{25}O_5N_2Br$	Gefunden
C = 62,8%	C = I. 63,4%, II. 63,4%
H = 4,4%	H = I. 4,5%, II. 4,3%
Br = 13,9%	Br = 13,8%
N = 4,9%	N = 4,5%

Dies Resultat würde annähernd auf die Formel $C_{30}H_{25}O_5N_2Br$ stimmen, welche Verbindung nach folgender Gleichung entstanden sein könnte:

$$2C_{12}H_{12}O_4 + C_6H_7BrN_2 = C_{30}H_{25}O_5BrN_2 + 3H_2O$$

Kondensation von Benzoylameisensäureester mit Propionsäureester.

Es wurde verfahren wie bei der Kondensation von Benzoylameisensäureester mit Essigester 10 g Benzoylameisensäureester und 5,7 g Propionsäureester wurden mit ca. 50 ccm absolutem Äther verdünnt und unter guter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich 4 g mit absolutem Äther aufgeschwemmtes Natriumäthylat hinzugegeben und das Reaktionsgemisch einen besser noch zwei Tage stehen gelassen. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde dann mit sammt dem wenigen ausgeschiedenen Natriumsalze wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässerige rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde sofort mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben 7 g einer dicken öligen gelbbraunen Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruche. Um sie zu reinigen, wurde sie in ca 75 ccm Alkohol gelöst und mit konz. Kupferacetatlösung versetzt. Es schied sich sofort ein amorphes hellgrünes Kupfersalz aus, das abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde es mit 40%iger Schwefelsäure zerlegt und mit Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete gelbbraune ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum ein anfangs dickölіges, später festes schaumiges gelbbraunes Produkt. Dieses wurde nochmals ins Kupfersalz und letzteres, wie oben angegeben, in das freie Kondensationsprodukt übergeführt.

Die mit Wasser ausgeschüttelte neutrale ätherische Mutterlauge wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdunstet und hinterliess dann 4 g einer hellgelben dünnen stark nach Propionsäureester riechenden Flüssigkeit, die kein Kupfersalz und keine Eisenchloridreaktion gab.

Analyse des bis zu konstantem Gewichte getrockneten reinen Kondensationsproduktes:
0,1738 g Subst. gaben 0,4270 g CO_2 u. 0,0914 g H_2O

Berechnet auf $C_{13}H_{14}O_4$	Gefunden
C = 66,7%	C = 67,0%
H = 6,0%	H = 5,8%

Das Resultat entsprach also der erwarteten Formel $C_{13}H_{14}O_4$.

Es verhielt sich genau wie das Essigesterkondensationsprodukt. Es war sehr hygroskopisch, gab mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nur gelbbraune Färbung, mit Kupferacetat ein hellgrünes Kupfersalz, mit Silbernitrat ein gelbweisses Silbersalz. Fehling'sche Lösung wurde von dem Kondensationsprodukte reduziert. Der Schmelzpunkt lag bei 50°.

Kupfersalz.

Dasselbe wurde, wie oben angegeben, dargestellt. Es konnte nicht krystallisiert erhalten werden, da es sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln zum Teil nur sehr wenig löste. Es wurde daher durch gutes Auswaschen mit verdünntem Alkohol gereinigt. Es gab, in Alkohol gelöst, ebenfalls keine Eisenchloridreaktion. Es zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt, es verfärbte sich bei 170° und schmolz bei 173—174°.

Analyse:

0,1683 g Subst. gaben 0,3674 g CO_2 u. 0,0714 g H_2O
0,2162 g „ „ 0,0310 g Cu_2S.

Berechnet auf $(C_{13}H_{12}O_4)_2Cu$	Gefunden
C = 59,0%	C = 59,5%
H = 4,9%	H = 4,7%
Cu = 12,0%	Cu = 11,5%

Die Analyse entsprach also der erwarteten Formel $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu$.